

Title	<チュートリアル電気化学測定法> 第5回 熔融塩・イオン液体の基礎と測定法 イオン液体系での電気化学測定--具体例--
Author(s)	松本, 一彦; 萩原, 理加; 伊藤, 靖彦
Citation	Electrochemistry (2016), 84(9): 736-740
Issue Date	2016-09
URL	http://hdl.handle.net/2433/232596
Right	発行元の許可を得て登録しています.; This is not the published version. Please cite only the published version. この論文は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。
Type	Journal Article
Textversion	author

チュートリアル電気化学測定法：
熔融塩・イオン液体の基礎と測定法

第 5 回：イオン液体系での電気化学測定～具体例～

松本 一彦,¹ 萩原 理加,^{*,1} 伊藤 靖彦² (Kazuhiko Matsumoto,¹ Rika
Hagiwara,^{*,1} Yasuhiko Ito²)

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(Graduate School of Energy Science, Kyoto University)
〒606-8501 京都市左京区吉田本町
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

² アイ' エムセップ株式会社
(I'MSEP Co., Ltd.)
〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 134 番地
(134 Chudoji Minamimachi, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8813, Japan)

*TEL: 075-753-5822, FAX: 075-753-5906, E-mail: hagiwara@energy.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

前回のチュートリアル「イオン液体系での電気化学測定～基礎と実験技術～」ではイオン液体の種類、特性、設計、取扱いなどについて述べた¹⁾。イオン液体はそのユニークな特性から様々な場面で他の電解液とは異なる電気化学反応場を与え、種々の応用が展開されている。非水溶媒と類似の点もあるが、電気化学測定に当たり、イオン液体に独自の注意点もあり、いざ実験を始めるとなるととまどってしまう人も多い。

本稿では「イオン液体系での電気化学測定～具体例～」と題して、イオン液体中における電気化学反応の具体例を述べる。まずイオン液体に溶解した化学種の酸化還元挙動について、フェロセンの酸化還元反応を例として紹介する。次に金属の析出溶解挙動の例として、リチウムとナトリウム金属の析出溶解挙動について述べる。また、イオン液体の二次電池用電解液としての応用例として、ナトリウム二次電池試験の結果についてその温度依存性を紹介する。最後に、イオン液体のイオン伝導率測定結果の解析について簡単にまとめる。なお、以下の作業は空気中の水分と酸素の影響を受けるため、コインセルなど密閉状態で大気中に取り出す場合を除いて、すべてアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行う必要がある。

2. フェロセンの酸化還元挙動

フェロセンの酸化還元電位は非水溶媒の電位基準としてよく利用されることもあり¹⁻³⁾、様々なイオン液体中におけるデータが報告されている⁴⁻⁶⁾。以下に電

位基準として用いるフェロセンの式量酸化還元電位の求め方をまとめる。Figure 1(a)にイオン液体[C₃C₁pyrr][FSA] (C₃C₁pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium、FSA = bis(fluorosulfonyl)amide) 中で三電極式セルを用いて測定したフェロセンの酸化還元挙動を示す。作用極に白金ディスク (電極面積 0.0201 cm²)、対極に白金板、参照極には Ag(I)/Ag を使用しており¹⁾、フェロセンの濃度 *C* は 10 mmol L⁻¹ である。イオン液体中における化学種の酸化還元挙動を調べる場合、イオン液体の粘性が高く溶液抵抗が大きな値となりやすいため、作用極の面積を小さくすることで (例えば直径 1 mm のディスク電極などが用いられる) 電流値を小さくし、I R ドロップを最小に留めることが求められる。なお、電極は拡散層の厚みに対して十分大きい平板電極でなくてはならず、極度に小さい面積を持つ作用極で行った測定は解析に適さない。以下、この酸化還元挙動を可逆系であるとして扱う⁷⁾。また、サイクリックボルタンメトリーを用いた解析の詳細については過去のチュートリアルをご参考いただきたい⁸⁾。

このサイクリックボルタンメトリーではアノードスキャン中にフェロセン (Fc) がフェロセニウムカチオン (Fc⁺) に酸化され、カソードスキャン中に逆反応が起こる (式(1))。



この時、298 K における可逆系であるとする、酸化ピーク電位 (*E*_{pa}) と還元ピーク (*E*_{pc}) の差 Δ*E*_p は下記の式(2)に *n* = 1 (*n* は反応電子数) を代入して約 0.059 V

となる。Figure 1 の測定では例えば 5 mV s^{-1} において、 $E_{\text{pa}} = -0.364 \text{ V}$ と $E_{\text{pc}} = -0.425 \text{ V}$ であり、 $\Delta E_{\text{p}} = 0.061 \text{ V}$ となり、これは 0.059 V と極めて近い値であるため可逆とみなすことができる。なお、小さいながらも ΔE_{p} には折り返し電位依存性があり、測定に影響のない範囲で E_{pa} より十分に貴な電位で折り返すことが望ましい⁷⁾。今回の測定では E_{pa} に対して約 0.3 V 貴な電位で折り返した。

$$\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} \approx \frac{0.059}{n} \quad (\text{V}) \quad (2)$$

また両ピーク電位の中間電位は半波電位($E_{1/2}$)にほぼ等しいとみなせるため、 $E_{1/2}$ は式(3)で表される。式(4)の関係式において還元体と酸化体の拡散係数 (D_{R} と D_{O} 、今は Fc と Fc^+ の拡散係数に対応) が等しいとすると (実際にはイオン液体中では等しくないという報告がある⁴⁾が、近似的に $D_{\text{R}}/D_{\text{O}} = 1$ と仮定する。ここで D_{R} と D_{O} の値が多少異なっても、その比の対数をとると電位への影響はそれほど大きくない)、 $E_{1/2}$ は式量酸化還元電位($E^{\circ'}$)と等しいとして求めることができる。今回の測定では上述の E_{pa} と E_{pc} から $E^{\circ'} = -0.395 \text{ V}$ である。

$$E_{1/2} \approx \frac{E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}}{2} \quad (3)$$

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{D_{\text{R}}}{D_{\text{O}}} \right) \quad (4)$$

Ag(I)/Ag 基準から Fc⁺/Fc 基準への電位の変換については前回のチュートリアルを参照されたい¹⁾。

次にイオン液体[C₃C₁pyrr][FSA]中に溶解したフェロセンの拡散係数を求める手順を示す。上記のサイクリックボルタモグラムから拡散係数を求めるには以下の式(5)を用いる。

$$i_{pa} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (5)$$

ここで i_{pa} はアノードピーク電流密度、 D はフェロセンの拡散係数、 ν は走査速度である。Figure 1(b)に i_{pa} と $\nu^{1/2}$ の関係をプロットしたものを示す（縦軸の単位を mA cm⁻² としてあることに注意）。このプロットでは ΔE_p が大きな値となり可逆系として不適な $\nu = 100$ mV s⁻¹ のデータは省いてプロットしてあるが、これを含めても結果にはほとんど影響はない。この関係は原点を通る直線となり、その傾き $a = 0.001693$ （ここでは電流密度の単位は A cm⁻² としてある）と式(5)から ($n = 1$ 、 $C = 10$ mmol L⁻¹ ($= 10^{-5}$ mol cm⁻³))、 $D = 4.0 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ と求まる。この値は他のイオン液体について報告されている値と同じオーダーである（例えば[N-butyl-N-methylpyrrolidinium][TFSA]において 3.3×10^{-7} cm² s⁻¹ ($C = 12$ mmol L⁻¹、 $\eta = 70$ mPa s)⁵⁾、[C₂C₁im][BF₄] (C₂C₁im = 1-ethyl-3-methylimidazolium) において 5.1×10^{-7} cm² s⁻¹ ($C = 4.5$ mmol L⁻¹、 $\eta = 38$ mPa s)⁶⁾。また電気化学測定

によく用いられる有機溶媒系におけるフェロセンの拡散係数は、例えばアセトニトリル($C([TBA][PF_6]) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ($TBA^+ = \text{tetrabutylammonium}$), $C(\text{ferrocene}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$)中において $2.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と報告されている⁹⁾。このように一般的にイオン液体中におけるフェロセンの拡散係数は汎用的な有機溶媒中におけるそれより一桁から二桁小さい。これはイオン液体の粘性率が電気化学測定に用いられる一般的な有機溶媒の粘性率より高いことを反映しているといえる。また、種々のイオン液体中で測定されたフェロセンの拡散係数を比較すると、その値は粘性率の逆数と直線的な相関があることが報告されている⁴⁾。なお、ポテンシャルステップ法など他の手法で拡散係数を求める方法もあるが、詳細は他の文献に譲る⁴⁻⁷⁾。

3. アルカリ金属の析出溶解挙動

イオン液体中における金属の溶解析出については多くの報告があるが¹⁰⁾、ここでは二次電池への応用を念頭に、イオン液体中におけるリチウム金属とナトリウム金属の析出溶解挙動について述べる。Figure2 と 3 に FSA イオン液体(FSA = ビス (フルオロスルホニル) アミド)中におけるアルカリ金属の析出溶解挙動を示す。FSA イオン液体はイオン伝導率が高いだけでなく、リチウムやナトリウム金属の析出溶解が可能であること^{11, 12)}、グラファイトへの安定したリチウムイオンの挿入脱離が可能であることが知られており¹³⁾、二次電池用の電解質として注目されている。イオン液体は粘性率が高いため、イオンの拡散という観点では一見不利に見えるが、高いアルカリ金属イオン含有率においても広い

液体温度域を維持できるものであれば、高濃度での使用が可能であり、アルカリ金属イオン伝導率という観点では十分な値を確保できる。例えば Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA](50:50)において 25 °C では 3 mol L⁻¹ 以上の高い Na[FSA]濃度が実現できる¹⁴⁾。

Figure 2(a)は三電極式セルを用いて測定した Li[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (30:70 in mol)イオン液体中における銅電極のサイクリックボルタモグラムである。作用極は銅ディスク（電極面積 0.0201 cm²）を用いている。他にもステンレス電極などを使用することができる。参照極と対極はニッケルメッシュにリチウム金属を圧着したものである。リチウム金属の析出溶解挙動を調べる際には、リチウムと合金を形成する可能性がある白金やアルミニウムなどは作用極として不適である。銅ディスク電極は使用直前にクエン酸水溶液に浸漬し酸化被膜を取り除いた後に蒸留水で洗浄し、よく乾燥して用いる。カソードスキャン中に Li(I)/Li 基準で -0.1 V 付近においてリチウム金属の析出が確認され、室温におけるこの系のリチウム析出には析出過電圧が存在することがわかる。スキャン方向を反転すると 0 V vs. Li(I)/Li 付近からリチウム金属の溶出が確認された。このボルタモグラムを横軸に時間を縦軸に電流密度をとりプロットすると Figure 2(b)のようになる。この時、リチウム金属溶解に対応する電気量の絶対値 Q_A をリチウム金属析出に対応する電気量の絶対値 Q_C で除することによって、このボルタモグラムから析出溶解効率(クーロン効率)を求めると ($Q_A = 3.30 \text{ mC cm}^{-2}$ 、 $Q_C = 4.03 \text{ mC cm}^{-2}$) 82 %となる。Figure 3(a)は同様の実験を Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70 in mol)イオン液体中で行ったものであり、ナトリウム金属の析出溶解挙動が確認

されている¹²⁾。作用極には同じく銅ディスクを用いているが、ナトリウム系の実験では作用極にアルミニウムを用いることもできる。参照極と対極はニッケルメッシュにナトリウム金属を圧着したものである。リチウムの場合と同様に求めた析出溶解効率は45 %であった。析出溶解効率が低い理由としてはデンドライト成長やイオン液体との反応などが考えられる。

析出溶解効率はサイクリックボルタンメトリーだけでなく、電気量を制御して析出溶解を繰り返すことでも求めることができる。筆者らは一定量のアルカリ金属を基板上に析出した後、さらに析出と溶解を繰り返すことで、析出溶解効率を算出する評価法を用いている。以下において、Figure 3(b)のNa[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70 in mol)系におけるデータを例にこの手法を説明する¹²⁾。この実験ではまず、基板上に1.0 mA cm⁻²で0.8 C cm⁻²のナトリウム金属を析出させ、その後同じ電流密度で0.2 C cm⁻²のナトリウム金属の析出と溶解を繰り返している。溶解反応中の電位が0.5 V vs. Na(I)/Naに達した時点で測定を終了し下記の式(6)から析出溶解効率 ε を計算する。

$$\varepsilon = \frac{N \times Q_{\text{cycle}}}{Q_{\text{ex}} + N \times Q_{\text{cycle}}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (6)$$

ここでは N が析出反応中に電位が0.5 V vs. Na(I)/Naに達するまでのサイクル数、 Q_{ex} はサイクル前に析出させたナトリウム金属に対応する電気量、 Q_{cycle} はサイクル中に析出または溶解させたナトリウム金属に対応する電気量である。つまり、式(6)の右辺について分母がナトリウム金属の全析出量、分子はナトリウム

金属の全溶解量といえる。電流密度、電気量、溶解反応中に測定を終了する電位は系によって変化させる必要があり、特に分極が大きな系では低電流密度で測定する、あるいは測定終了電位を高くするなど、調整をしなければならない。

Figure 3(b)は 25 °C での試験結果であるが、 $N = 9$ 、 $Q_{\text{ex}} = 0.8 \text{ C cm}^{-2}$ 、 $Q_{\text{cycle}} = 0.2 \text{ C cm}^{-2}$ を代入することで $\varepsilon = 69 \%$ と求まる。なお、興味深いことに、この試験を 90 °C で行くと析出溶解効率が向上し、 $\varepsilon = 96 \%$ となる。その理由としては温度を上げることによるデンドライト成長抑制効果があるためであると筆者らは考えている。この試験は偶発的な誤差により測定が終了してしまうことがあるため、再現性をよく確認する必要があるが、析出溶解効率を評価できる一つの方法である。

筆者らの経験では、多くの場合においてサイクリックボルタンメトリーより電気量を制御した析出溶解試験の方が、また三電極式ビーカーセルより二電極式コインセルの方が高い析出溶解効率が得られる傾向がある（デンドライトの脱落抑制や測定雰囲気の影響などが理由として考えられる）。析出溶解効率自体が手法、温度、電気化学測定のパラメータ（スキャンレートや電流密度）に依存するということを認識し、同じ条件で比較することが重要である。

4. イオン液体を用いた電池活物質の性能評価

以下では 2032 型コインセルを用いたナトリウム二次電池試験を例に、イオン液体中における活物質評価の方法を紹介する。まず試験を行う前に、セパレータと活物質に対するイオン液体の含浸処理を行う。これはイオン液体を多孔体

にあらかじめ十分に含浸させるための処理であり、イオン液体の粘性率が高いほど、必要とされる作業である。有機イオン液体の場合、筆者らは Figure 4 に示すような密閉型真空乾燥容器にセパレータや活物質（すでに集電体に塗布または圧着し、打ち抜いたもの）を小分けにして入れ、これをヒータで 90 °C に加熱し真空下で 24 時間以上含浸処理を行っている。イオン液体は難揮発性であるため、このような方法で含浸処理が行える。真空オーブンなどで同様の処理を行う場合、グローブボックスなどの不活性雰囲気中にセパレータや活物質を移動させる際、大気曝露してしまうため不適である。電池用電解液に要求されるような低含水量を維持するためには¹⁾、大気曝露せずに、密閉したまま不活性雰囲気中に移動させる手段が必要である。イオン液体の種類にもよるが、通常この方法で含浸したセパレータや正極はコインセルに入れる前に、十分に高温で真空乾燥したろ紙などを用いて過剰なイオン液体を拭き取る。また室温で固体の塩を高温で融解させ電池試験を行う場合にも同様の方法で含浸できるが（真空含浸は塩の融点以上の温度で行う）、グローブボックス内で電気化学測定用セルなどに入れる際塩が凝固してしまうため、グローブボックス内に塩を加熱できるヒーターやホットスターラーを設置しておき、融解した状態でセルに入れる作業が必要となる。

イオン液体を電解液として用いると、室温を含む広い温度域で電池試験が可能である。これは様々な環境下で利用できるイオン液体の優位性を生かした応用を探る上で重要な試験といえる。電池試験の温度制御には様々な装置が市販されているが、筆者らは小型の電気炉や環境試験機内にコインセルを設置し温

度を制御して測定を行っている。室温より高い温度での測定の場合はコインセルやコインセルホルダーの部材について耐熱性を確認しておく必要がある。

Figure 5 に $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で 測定したナトリウム電池用正極材料 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ¹⁵⁾の放電容量ならびに放電レート特性の温度依存性を示す¹⁶⁾。電解液にはイオン液体 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}](20:80)$ を用いている。Figure 6(a)は 20 mA g^{-1} における放電容量の温度依存性を示すが、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 90 mAh g^{-1} の放電容量が $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ では少し改善され 94 mAh g^{-1} となる。また、作動温度が下がると放電容量は減少するが、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ でも放電容量 42 mAh g^{-1} を示すことがわかる。Figure 6(b)は温度を変化させた際の放電レート特性を調べたデータである。どのレートでも温度を上げると容量が増加することがわかるが、特に高レートである 4000 mAh g^{-1} (約 41 C)では $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 mA g^{-1} と放電容量がほとんど無いが、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ では大きく改善され 49 mAh g^{-1} となる。まとめると、この系では温度が上がるほど放電容量、レート特性ともに大きく改善されていることがわかる。作動温度を上昇させることでどの程度特性が改善されるかは電極材料に依存するものの、多くの場合において高温の方がよい特性が得られることが分かっており、イオン液体を用いることで室温では引き出すことができなかった電極材料の特長を引き出すことができる。

5. イオン伝導率測定

イオン伝導率測定用セルについては前回述べた¹⁾。以下ではイオン伝導率測定結果のまとめ方について述べる。Figure 6 に $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}]$ イオン液体と

Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA](30:70)イオン液体¹²⁾のイオン伝導率について、そのアレニウスプロットを示す。一般的に有機イオン液体にアルカリ金属塩などを添加すると粘性率が増加し、イオン伝導率が減少する。Figure 6 においても[C₂C₁im][FSA]単塩より Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA](30:70)のほうがイオン伝導率は低くなっていることがわかる。これは小さな Na⁺が添加されることでクーロン相互作用が強くなるためであると考えられる。また、これらのイオン液体のアレニウスプロットは上に凸な形状を示し、アレニウス式 (式(7)) には従わずガラス転移点の影響を含めた VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) 式¹⁷⁻¹⁹⁾ (式(8)) に従うことが多い^{20, 21)}。なお、経験的に導入された VTF 式では式(8)右辺に $T^{-1/2}$ が含まれておらず、その形でも多くのイオン液体の場合フィッティングできるが、自由体積モデルを用いた理論に基づいて $T^{-1/2}$ を含むものもよく用いられる²²⁾。

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (8)$$

ここで VTF 式には三つの変数 A 、 B 、 T_0 があり、実験データに最も適合するこれらの値を統計解析ソフトを用いて決定することで、VTF 式によるフィッティングを行うことができる。 A と B はアレニウス式の頻度因子と活性化エネルギーに対応し、 T_0 は理想ガラス転移温度と呼ばれる。例えば[C₂C₁im][FSA]のデータについて式(8)でフィッティングを行ったところ、 $A = 1.70 \times 10^4 \text{ mS cm}^{-1} \text{ K}^{1/2}$ 、 B

$= 579 \text{ K}$ 、 $T_0 = 156 \text{ K}$ となった。 T_0 の値は通常実験的に観測されるガラス転移温度より数十 $^{\circ}\text{C}$ 低い。イオン液体の粘性率についても同様に VTF 式でフィッティングできる場合が多く、この場合アレニウスプロットは下に凸の形となる。

6. おわりに

以上、本稿ではイオン液体系での電気化学測定の実例について述べた。電解液としてイオン液体を用いるに際しては、イオン液体特有の性質を生かすために適切な実験準備、電気化学測定法、データ解析法を身に着けなければならない。一方で、まず実験を始めてみないとイオン液体の面白みが分からないのも事実であろう。イオン液体を使って、真空下での測定、低温や高温下での測定など水系や有機溶媒系では実現できなかった電気化学への道が開けるかもしれない。本稿がこれまでイオン液体に触れたことのない研究者がイオン液体を用いた電気化学を始めるにあたってお役に立てば幸いである。謝辞：本稿の執筆に当たり貴重なアドバイスをいただいた京都大学エネルギー理工学研究所の野平俊之教授、京都大学エネルギー科学研究科細川誉史氏、大阪大学工学研究科の陳致堯博士に感謝申し上げます。

文献

- 1 松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦, *Electrochemistry*, 前号 (2016).
- 2 K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, 2009.
- 3 G. Gritzner and J. Kuta, *Pure and Applied Chemistry*, **56**, 461 (1984).
- 4 E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2729 (2008).
- 5 M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- 6 J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- 7 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- 8 岡島武義, *Electrochemistry*, **81**, 655 (2013).
- 9 Y. J. Wang, E. I. Rogers, and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem*, **648**, 15 (2010).
- 10 F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- 11 H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).
- 12 K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa, *J. Power Sources*, **265**, 36 (2014).
- 13 M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).

- 14 K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7648 (2015).
- 15 P. Barpanda, T. Ye, S. Nishimura, S. C. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. S. Zhou, and A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, **24**, 116 (2012).
- 16 C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, C. S. Ding, T. Yamamoto, and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **133**, 583 (2014).
- 17 H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- 18 G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 789 (1925).
- 19 G. Tammann and W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156** (1926).
- 20 W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6170 (2003).
- 21 A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001).
- 22 C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1917 (1964).

Figure captions

Figure 1 (a)フェロセンを 10 mmol L^{-1} 溶解した $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体中における白金電極のサイクリックボルタモグラム及び(b)その結果得られる $v^{1/2} - i_{\text{pa}}$ プロット. この直線の傾きから式(5)を用いてフェロセンの拡散係数を求める。

Figure 2 (a) $\text{Li}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}](30:70)$ イオン液体中における銅電極のサイクリックボルタモグラム. (b)では(a)のデータを還元電気量と酸化電気量の違いが分かりやすいように横軸時間、縦軸電流密度で表している。 Q_c と Q_a は各々還元電気量と酸化電気量であり、このボルタモグラム中の面積に対応する。スキャンレート 20 mV s^{-1} .

Figure 3 (a) $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}](30:70)$ イオン液体中における銅電極のサイクリックボルタモグラム¹³⁾. (b) $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}](30:70)$ イオン液体中における銅電極を用いた析出溶解試験. ここでは電流密度 1.0 mA cm^{-2} で 0.8 C cm^{-2} のナトリウム金属を析出させ、その後同じ電流密度で 0.2 C cm^{-2} のナトリウム金属の析出と溶解を繰り返し、溶解中の電位が $0.5 \text{ V vs. Na(I)/Na}$ に到達した時点で終了としている。スキャンレート 5 mV s^{-1} .

Figure 4 (a)セパレータや電極材料の乾燥やイオン液体の含浸に使用するセパブルフラスコの模式図と(b)実際にガラス瓶にイオン液体とセパレータを入れた写真. 一つの瓶に複数のセパレータを入れることも可能. この容器ごとグローブボックスに移動して、大気暴露させずに電池試験用セルを組むことができ

る.

Figure 5 Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA](20:80)イオン液体中における Na₂FeP₂O₇ 正極の放電特性の温度依存性¹⁶⁾. (a) 20 mAh g⁻¹における放電容量の温度依存性、(b) 温度を変化させた際のレート特性 (100 mAh g⁻¹、1000 mAh g⁻¹、4000 mAh g⁻¹). いずれの場合でも、温度を上げることで放電特性が改善されることがわかる。

Figure 6 [C₂C₁im][FSA]イオン液体と Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA](30:70)イオン液体¹⁴⁾のイオン伝導率の温度依存性. イオン液体の場合は上に凸の温度依存性を示し、VTF 式 (式(7)) でフィッティングできる。

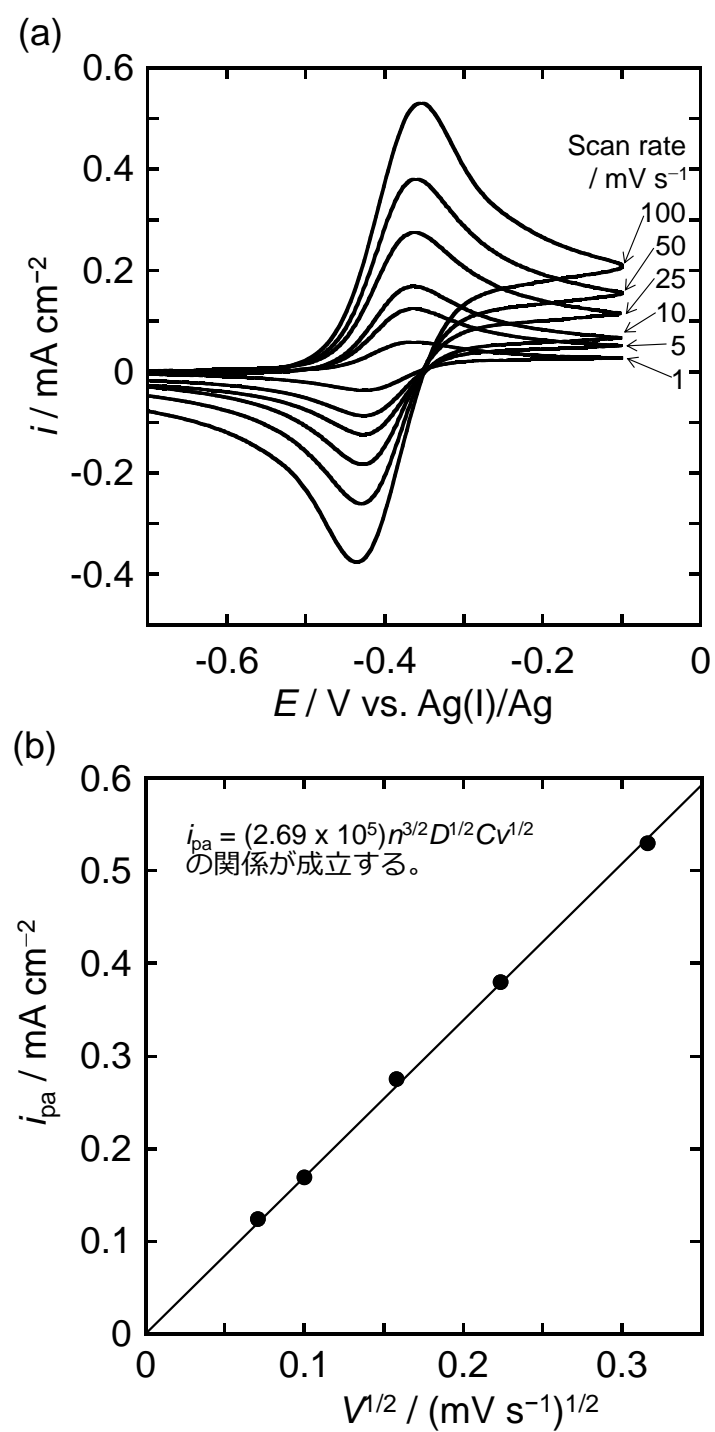


Figure 1

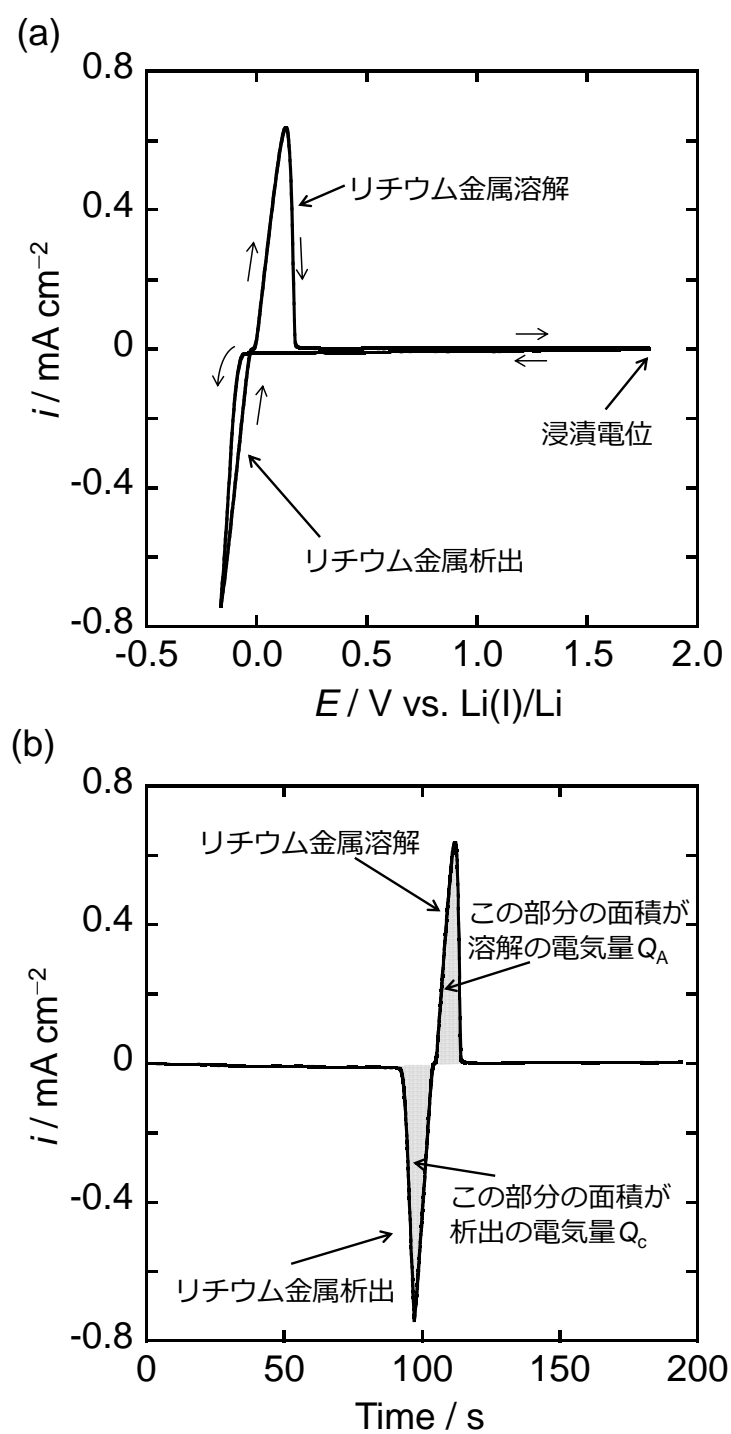


Figure 2

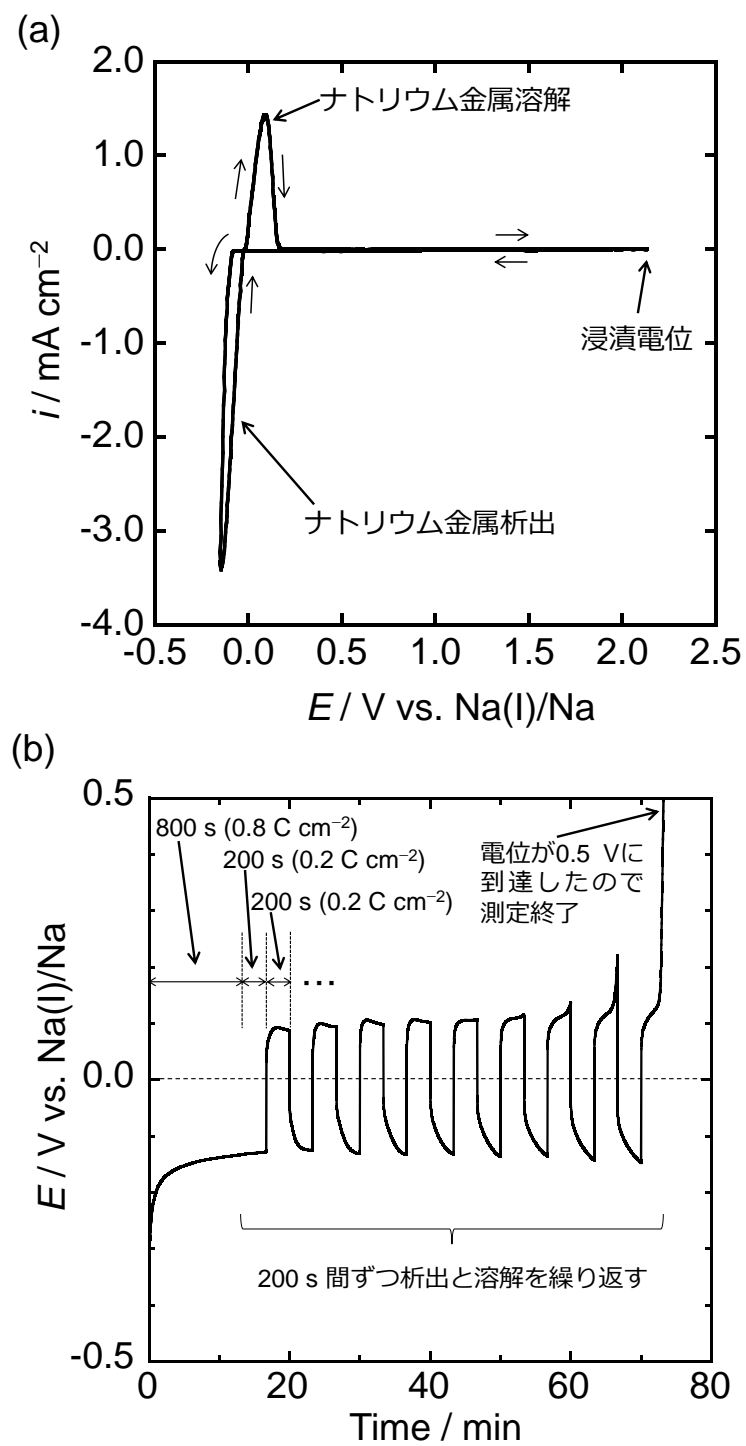


Figure 3

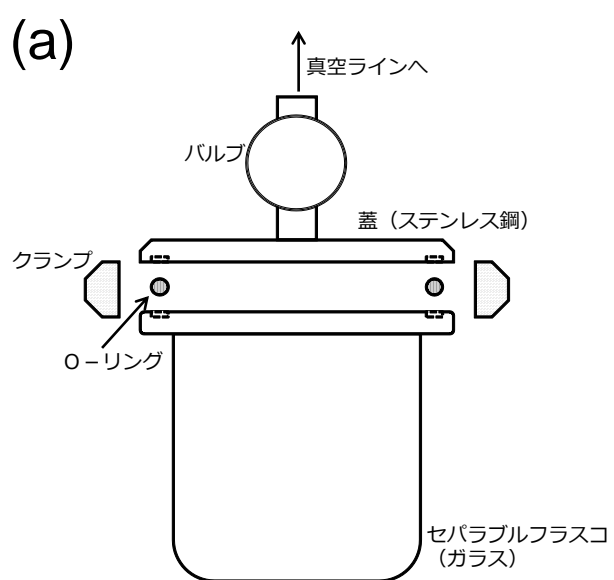


Figure 4

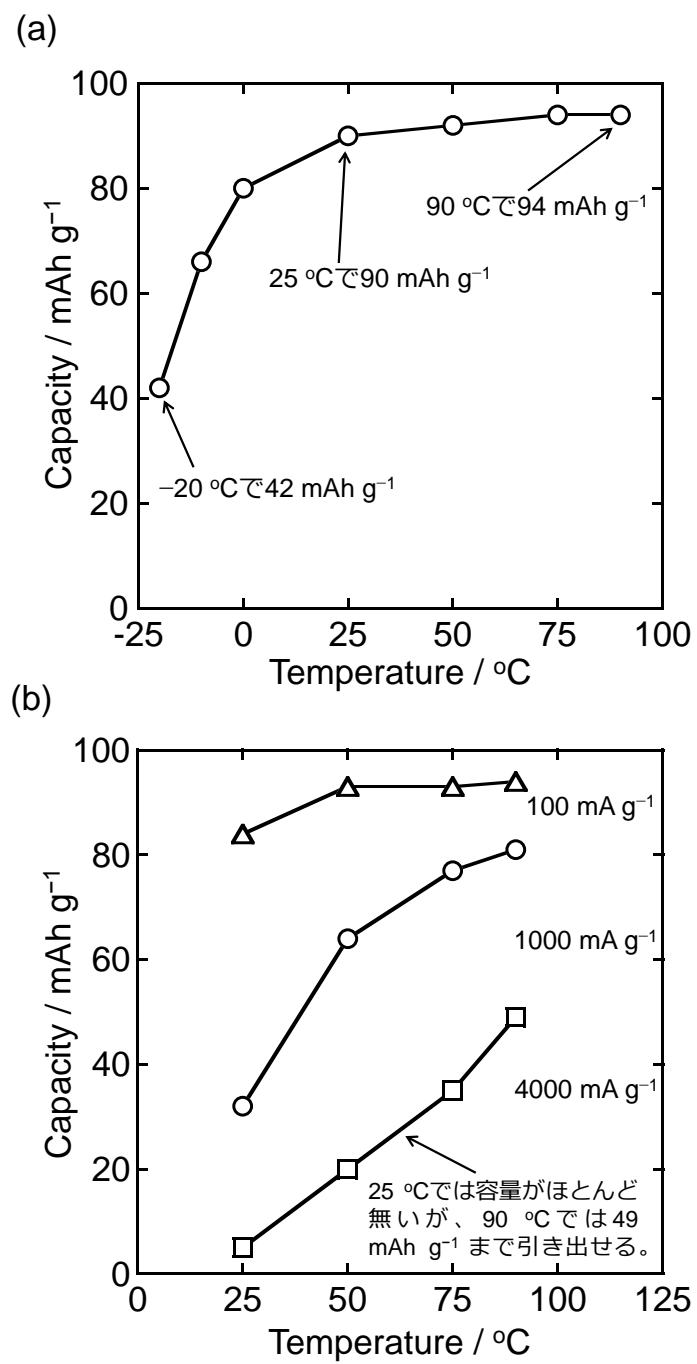


Figure 5

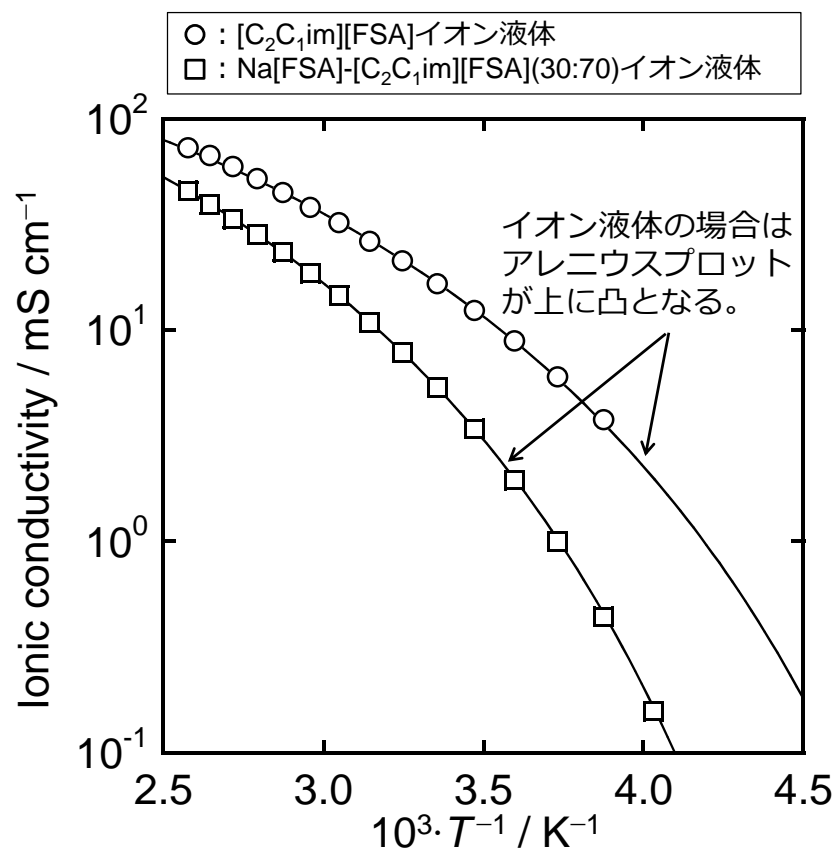


Figure 6